



TITLE:

ポリエチレンおよびポリプロピレンの微細構造と力学的性質に関する研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

朱, 炫[トン]

CITATION:

朱, 炫[トン]. ポリエチレンおよびポリプロピレンの微細構造と力学的性質に関する研究. 京都大学, 1967, 工学博士

ISSUE DATE:

1967-05-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212238>

RIGHT:

氏名	朱 炫 職
	しゅ げん とん
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 127 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 繊 維 化 学 専 攻
学位論文題目	ポリエチレンおよびポリプロピレンの微細構造と力学的性質に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 辻 和 一 郎 教 授 堀 尾 正 雄 教 授 河 合 弘 迪

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は工業的に重要な材料であるポリエチレン、ポリプロピレンを主体として、結晶化等の熱的条件や分子配向条件などが、固体の微細構造および力学的性質に与える影響について研究した結果を述べたもので、4編から成っている。

第1編においては、ポリプロピレンの分子量および結晶性が力学的性質に与える影響を検討するため、まずポリプロピレンをカラム法を用いて昇温法および逐次抽出法によりそれぞれ結晶性および分子量について分別を行ない、得られた分別区分フィルムをアニーリングにより結晶化させた試料、融点以上の温度から所定の温度に移して等温結晶化させた試料の力学的性質特に動的粘弾性について研究し、また延伸や熔融状態からの急冷などによる熱的履歴の影響を微細構造と関連して検討した。融体から氷水中に急冷し、130°Cで3時間アニーリングしたフィルムについては分子量がほぼ等しい場合には結晶化度が高い程静的引張強度、モジュラスは大きく、伸度は小さい。また動的粘弾性の温度特性曲線を求め、室温付近に認められる $\tan \delta$ の極大温度は結晶化度により顕著な差違を示さないが、吸収ピークの高さは結晶化度の増大と共に顕著に減少し、また高分子量、高結晶化度の場合には吸収曲線は特異な形状を示し、非晶相の微細構造が複雑多様であるためと考えられた。このように結晶性高分子固体の粘弾性挙動は試料の微細構造の影響が大きいので、この点を考慮して次に熔融状態から等温結晶化させることにより充分に結晶化を進めた熱履歴の明確な試料を用いて粘弾性の挙動を検討した結果、約 100°C 以上の温度で等温結晶化し室温まで徐冷したものでは吸収極大の温度 $T\alpha$ は前記アニーリング試料よりも低く、結晶化度にはほとんど無関係に $7 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の範囲に入り、分子量の影響についても明確な関係が得られることを認めた。また急冷試料をアニーリングした場合、アニーリング温度が高くなるに従い $T\alpha$ は高温での等温結晶化試料の $7 \sim 8^\circ\text{C}$ に近い値を示す。ここに得られた結果からポリプロピレンの室温付近に認められるいわゆる α_a 吸収の性格は結晶化度のみに依存するものではなく、非晶相の微細構造により変化するものと推論した。また延伸フィルムについて延伸温度が低い程吸収は高温側に広がった形で現われ、非晶相のセグメン

ト運動が拘束を受けることが示され、延伸倍率が大きい程 $\tan \delta$ の極大値は小さく、 $T\alpha$ は高温側に移動し、 120°C 付近に現われる吸収は大きくなる。このことから 120°C 付近に現われる吸収は単なる結晶吸収ではなく、配向された結晶により拘束された非晶鎖セグメントが結晶に可動性が与えられることにより運動可能になることによる吸収を含んでいるものと考えた。

第2編においてはポリプロピレンにスチレン、酢酸ビニルをグラフト共重合させた試料について動的粘弾性挙動の研究が行なわれた。ポリプロピレン-スチレングラフト共重合物を溶融加圧成形したフィルムにおいて、ポリスチレン分枝による吸収がスチレンホモポリマーの吸収より高温側に移動し、ポリプロピレンのいわゆる結晶吸収に相当する約 120°C に現われることが認められることから、ポリスチレングラフト分子鎖の運動性がポリプロピレンの結晶により何等かの拘束を受ける状態にあるものと推定した。酢酸ビニルグラフト物やその鹼化物ではこのようなポリプロピレン結晶による影響は認められず、これは酢酸ビニル分枝やその鹼化物とポリプロピレン分子との相互作用が小さいためと考えられた。またポリプロピレンとポリスチレンあるいはポリエチレンとの混合物についても動的粘弾性を検討し、一見両ポリマーの吸収が独立に現われない場合もあるが結晶化を十分に進めると両ポリマーによる吸収が分離することが知られた。

第3編以下は線状ポリエチレンに関する研究である。第3編においてはまず線状ポリエチレン分別区分の等温結晶化物について動的粘弾性の研究を行ない、結晶化温度が高い程通常 80°C 付近に現われるいわゆる結晶吸収が高温側に移動すると共に、主分散に相当する室温付近の吸収もより明瞭に分離されることが知られ、特に 129°C 結晶化物では結晶化度はきわめて高いにもかかわらず結晶吸収の大きさは急冷試料などよりもむしろ小さく、前述のポリプロピレンの場合と同じくいわゆる結晶吸収が単に結晶のみによるものではなく、結晶に可動性が与えられて初めて運動し得る非晶鎖（結晶の欠陥を構成していると考えてもよい）の運動とも関連しているものと考えた。この試料の高温側の吸収の極大位置は約 100°C で結晶の完全度が高いことが示された。次に粘度平均分子量約 2,500,000 の高重合度ポリエチレンフィルムを高度に延伸し、定長に保って融点以上から冷却した配向結晶化物について研究を行ない、同一条件下で結晶化させた等方性試料よりも 4°C 高い融点 140.5°C を示すことを認め、融点以上から室温に急冷したものでも等方性試料を 129°C で長時間等温結晶化させたものと同等に完全性の高い結晶構造を持つことがこれらの配向結晶化物の動的粘弾性吸収曲線、融点、X線回折から知られた。

第4編では粘度平均分子量 136,000 の線状ポリエチレンを γ 線照射により軽度架橋し、沸とうキシレンによりゾル分を除去した残渣のゲルを用い、それを 145°C で高度に延伸したものを 170°C で溶融したのち等温結晶化させた配向等温結晶化物について、ディラトメトリーにより結晶化の機構、動力学を研究してその特性を明らかにし、またその微細構造をX線、複屈折、熱収縮、動的粘弾性などの研究によって解明した。

高度に延伸したポリエチレンゲルの配向等温結晶化の等温曲線では等方性試料においては認められない特性、すなわち非常に短い誘導期と、約 10^3 分の結晶化時間における結晶化の加速性が観測されたが、この配向等温結晶化曲線を2段階の結晶化に分けて考え、第1段階においては結晶の分子鎖軸が延伸方向に平行であるような結晶核の生成が配向状態であるために速く起こり、同じ方向性を持った分子間結晶の

成長が行なわれ、第2段階としては第1段階での結晶化の進行に伴って無配向化してくる非晶鎖およびあらかじめ存在する非晶鎖が本質的には等方性の結晶化をするものと考えられた。この場合第1段階で生成したc-軸配向性結晶に付加的に結晶するものもあり、a-軸配向性結晶を生成するものもあると考えた。動力学的には両段階とも結晶化の機構は不均一核生成による拡散律速2次元成長であると推定され、本質的には等方性試料の場合と同じであるとされた。また結晶化速度も融点からの過冷却度を基準にすれば等方性、配向性には関係ないと推論された。

高延伸配向結晶化物の結晶配向度はきわめて高く、ほとんど1に近いが、非晶鎖の配向度は低く、そのため収縮温度は高く、モジュラスは小さい。普通 80°C 付近に現われるいわゆる結晶吸収は配向結晶化物では 100°C 付近に現われ、結晶の完全度が高いことが示された。

論文審査の結果の要旨

ポリエチレン、ポリプロピレンなどの結晶性高分子物の性質に影響を及ぼす因子はきわめて多様で、その微細構造は複雑であって力学的性質との関連を解明することは容易でないが、著者はなるべく関連する構造因子を単純化してこの間の事情を究明することにつとめた。

アイソタクチックポリプロピレンにおいては立体規則性あるいは結晶性と分子量の影響を分離して検討することが肝要であるが、従来の研究ではこの点が不充分であるので、著者は大型のカラムを用いて結晶性および分子量について分別を行ない、得られた分別区分フィルムを用いて力学的性質を測定し、結晶化度および分子量の影響を明らかにした。動的粘弾性特性の分子量、結晶化度、熱履歴による変化を非晶相の微細構造の差違と関連させて説明した。熱履歴の影響を避けるために溶融フィルムを等温結晶化させた試料を用いて動的粘弾性測定を行ない、種々の構造因子の影響が更に明確に認められることが知られた。また延伸フィルムなどの粘弾性挙動から 120°C 付近のいわゆる結晶吸収は結晶により拘束された非晶鎖セグメントの運動にも関連するという見解が与えられた。

またスチレンをグラフト共重合させたフィルムにおいて、ポリスチレン分枝による吸収がスチレンホモポリマーの吸収より高温に移動し、ポリプロピレンの結晶吸収にあたる約 120°C に現われるという注目すべき事実を認め、スチレングラフト分子鎖の運動性がポリプロピレンの結晶により何等かの拘束を受けるとような微細構造にあるものと解釈された。

著者のポリエチレンに関する研究は新しい分野である分子配向下の結晶化に重点を置いて進められた。線状ポリエチレンをガンマー線照射により軽度に架橋し、沸とうキシレンによりゾル分を除去した残渣のゲルを用い、融点以上の 145°C で高度に延伸したフィルムを融態から等温結晶化させた配向等温結晶化物についてデイルトメトリーにより結晶化動力学を研究してその特性を明らかにし、またその微細構造をX線、複屈折、動的粘弾性、熱収縮などの研究によって解明している。高度に延伸したポリエチレンゲルの配向等温結晶化の等温曲線には等方性試料には見られない特性、すなわちきわめて短い誘導期と、約 10³ 分の結晶化時間を境とする2段階の結晶化過程が存在することを明らかにし、第1段階においては分子鎖軸が延伸方向に平行な結晶核の急速な生成に続いて同じ方向性を持ったc-軸配向性分子間結晶の成長が主として起こり、第2段階ではあらかじめ存在する非晶鎖および第1段階の進行に伴って無配向化し

てくる非晶鎖が第1段階で生成したc一軸配向性結晶に付加的に結晶したり、あるいはいわゆるa一軸配向性結晶を生成するものと推論している。また高延伸配向結晶化物は高い融点を示し、結晶配向度はきわめて高くほとんど1に近いが、非晶鎖の配向度は低いために収縮温度は高く、モジュラスは低いことなどが知られた。

以上述べたようにこの論文は工業上重要な高分子材料であるアイソタクチックポリプロピレンおよびポリエチレンの分子構造因子と力学的性質との関係を微細構造と関連して究明し有用な多くの知見を得たものであり、学術上、工業上寄与するところが多く、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。